

FILM-FORMING COATING FLUID AND SYNTHETIC RESIN LENS**Publication number:** JP8048940**Publication date:** 1996-02-20**Inventor:** IRIYOU TAKEAKI; KUBOTA SATOSHI; MIYASHITA KAZUNORI; TAKESHITA KATSUYOSHI; TANAKA HIROKAZU; HIRAOKA HIDEYASU; HIRAI MASABUMI; UCHINO TATSUHISA**Applicant:** SEIKO EPSON CORP; CATALYSTS & CHEM IND CO**Classification:****- International:** G02B1/11; C09D7/12; C09D183/04; C09D201/00; C09D201/02; C09D201/10; G02B1/04; G02B1/10; G02B3/00; C09D7/12; C09D183/04; C09D201/00; C09D201/02; G02B1/04; G02B1/10; G02B3/00; (IPC1-7): C09D183/04; C09D201/10; G02B1/04; G02B1/10; G02B1/11; G02B3/00**- European:****Application number:** JP19950044682 19950303**Priority number(s):** JP19950044682 19950303; JP19940083412 19940421

Report a data error here

Abstract of JP8048940

PURPOSE:To prepare a film-forming coating fluid capable of forming a coating film which is transparent, has a high refractive index, and is excellent in dyeability and adhesion to a substrate and to provide a thin high-refractive-index synthetic resin lens with the surface coated with a hard coat film exhibiting no interference fringe. **CONSTITUTION:**This fluid contains fine composite oxide particles comprising oxides of titanium, silicon, and zirconium and/or aluminum and a matrix. and the lens has a film formed from the fluid.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-48940

(43) 公開日 平成8年(1996)2月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	P M S			
201/10	P D P			
G 0 2 B 1/04				

G 0 2 B 1/10 Z
A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-44682

(22) 出願日 平成7年(1995)3月3日

(31) 優先権主張番号 特願平6-83412

(32) 優先日 平6(1994)4月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(71) 出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番2号

(72) 発明者 井 領 毅 明

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(72) 発明者 久保田 聡

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 被膜形成用塗布液および合成樹脂製レンズ

(57) 【要約】

【目的】 無色透明で屈折率が高く、その上染色性等に優れ、しかも基材との密着性に優れた被膜が形成できるような被膜形成用塗布液および干渉縞のないハードコート膜が表面に形成されたレンズ厚さの薄い高屈折率合成樹脂製レンズを提供する。

【構成】 チタンと、ケイ素と、ジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物からなる複合酸化物微粒子とマトリックスとを含む被膜形成用塗布液、およびこのような被膜形成用塗布液から形成された被膜を有する高屈折率合成樹脂製レンズ。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 複合酸化物微粒子とマトリックスとを含有し、前記複合酸化物が、(i)チタンと、(ii)ケイ素と、(iii)ジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物からなることを特徴とする被膜形成用塗布液。

【請求項2】 複合酸化物微粒子として下記(A)成分を含み、マトリックスとして下記(B)成分を含み、さらに下記(C)～(G)成分の少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1に記載の被膜形成用塗布液：

(A) (i)チタンと、(ii)ケイ素と、(iii)ジルコニウムの酸化物からなる複合酸化物微粒子；

(B) 次式



で表される有機ケイ素化合物の加水分解物および／または部分縮合物の1種以上（ここで、 R^1 は炭素数1から6の炭化水素基、ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基またはエポキシ基を有する有機基、 R^2 は、炭素数1から4の炭化水素基、 R^3 炭素数1から8の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基、aは0または1を表す。）；

(C) 次式



で表される有機ケイ素化合物の加水分解物および／または部分縮合物の1種以上（ここで、 R^4 は炭素数1から8の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基を表す。）；で表される有機ケイ素化合物、この加水分解物、該加水分解物の部分縮合物およびこれらの混合物から選ばれる1種以上；

(D) Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、ZrおよびInから選ばれる1以上の元素の酸化物から構成される微粒子の1種以上および／またはSi、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、InおよびTiから選ばれる2以上の元素の酸化物から構成される複合酸化物微粒子（ただし、Zr、TiおよびSiの酸化物から構成される複合酸化物微粒子は除く。）の1種以上；

(E) 多官能性エポキシ化合物、多価アルコール、多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物から選ばれる1種以上；

(F) ヒンダードアミン系化合物から選ばれる1種以上；

(G) アミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトナート、有機酸金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類および金属塩化物から選ばれる1種以上。

【請求項3】 前記(A)成分の複合酸化物微粒子が、酸化チタン微粒子を核として酸化ジルコニウムおよび酸化ケイ素で被覆された微粒子であることを特徴とする請求項2に記載の被膜形成用塗布液。

【請求項4】 前記(A)および／または(D)成分の

2

微粒子表面が有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で処理されていることを特徴とする請求項2または3に記載の被膜形成用塗布液。

【請求項5】 前記複合酸化物微粒子が、チタンとケイ素との複合酸化物微粒子、またはチタン、ケイ素およびジルコニウムとの複合酸化物微粒子を核とし、この核微粒子の表面が酸化ケイ素、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも1種の酸化物で被覆されている複合酸化物微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の被膜形成用塗布液。

【請求項6】 前記の複合酸化物核微粒子が、酸化チタン中にケイ素原子、またはケイ素原子とジルコニウム原子が固溶されている複合酸化物核微粒子である請求項5に記載の被膜形成用塗布液。

【請求項7】 前記複合酸化物微粒子に含まれているチタン、ケイ素、ジルコニウムおよびアルミニウムが、チタンを TiO_2 に換算し、ケイ素を SiO_2 に換算し、ジルコニウムを ZrO_2 に換算し、アルミニウムを Al_2O_3 に換算したときの重量比として、 SiO_2/TiO_2 が0.073～1.133であり、 ZrO_2/TiO_2 が0～0.400であり、 Al_2O_3/TiO_2 が0～0.133であることを特徴とする請求項5または6に記載の被膜形成用塗布液。

【請求項8】 前記複合酸化物微粒子の表面が、有機ケイ素化合物またはアミン類で処理されていることを特徴とする請求項5ないし7のいずれか1項に記載の被膜形成用塗布液。

【請求項9】 前記複合酸化物微粒子が、下記の工程により調製されたコロイド状複合酸化物微粒子であることを特徴とする請求項5ないし8のいずれか1項に記載の被膜形成用塗布液。

(a) 含水チタン酸のゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解して得られたチタン酸水溶液をケイ素化合物の共存下、またはケイ素化合物とジルコニウム化合物の共存下で加熱して、コロイド状の酸化チタンと酸化ケイ素の複合酸化物微粒子、またはチタン、ケイ素およびジルコニウムの複合酸化物微粒子が分散されたゾルを調製する工程、(b) 次いで、該ゾルにケイ素化合物、ジルコニウム化合物およびアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種を混合し、得られた混合物をアルカリ性に保持しながら加熱する工程。

【請求項10】 屈折率が1.54以上のレンズ基材に請求項2ないし4のいずれか1項に記載の塗布液から形成された硬化被膜を設けたことを特徴とする合成樹脂製レンズ。

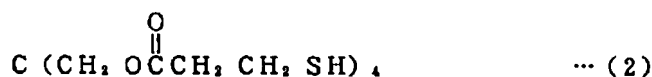
【請求項11】 請求項10に記載の硬化被膜上に、無機物質からなる反射防止膜を積層したことを特徴とする合成樹脂製レンズ。

【請求項12】 レンズ基材が、次式(1)および／または(2)で表されるメルカプト化合物の1種以上と、

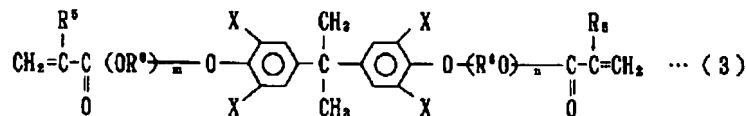
3

4

ポリイソシアネートの1種以上とを反応させて得られる *または11に記載の合成樹脂製レンズ。
含硫ウレタン系樹脂であることを特徴とする請求項10* 【化1】



【請求項13】 レンズ基材が、次式(3)で表される ※合成樹脂製レンズ。
モノマーと他の重合性モノマーとから得られる共重合体 10 【化2】
であることを特徴とする請求項10または11に記載の※



(ここで、 R^5 は水素原子またはメチル基、 R^6 は CH_2 、 CH_2 基または $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ 基、 X は、水素原子またはフッ素原子を除くハロゲン原子を表し、 m および n は、いずれも $m+n$ が0から8の整数から選ばれた一の整数である。)

【請求項14】 レンズ基材が、硫黄原子と芳香族環を構成要素とする(メタ)アクリル系モノマーおよび/またはビニル系モノマーと他の重合性モノマーとから得られる共重合体であることを特徴とする請求項10または11に記載の合成樹脂製レンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、被膜形成用塗布液、被膜付基材および合成樹脂製レンズに関し、さらに詳しくは、無色透明で屈折率が高く、しかも耐熱水性、耐候性、耐光性、耐擦傷性、耐磨耗性、耐衝撃性、可撓性および染色性に優れ、さらにガラス、プラスチックなどの基材との密着性にも優れた高屈折率被膜を基材の表面に形成するための塗布液、および高屈折率ハードコート膜が表面に形成された干渉縞のない合成樹脂製レンズに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、透明プラスチック、ガラスなどの基材の表面に、基材の屈折率より高いか、あるいは同等の屈折率を有するハードコート膜を形成することを目的として、様々な高屈折率ハードコート膜の形成方法が提案されている。

【0003】これに関連して、特にジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)樹脂レンズは、ガラスレンズに比較して安全性、易加工性、ファッション性などにおいて優れており、さらに近年、反射防止技術、ハードコート技術、ハードコート技術+反射防止技術の開発により、急速に普及してきた。しかし、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)樹脂の屈折率が1.50とガラスレンズに比べ低いため、近視用レンズでは

外周部がガラスレンズに比べ厚くなるという欠点を有している。このため合成樹脂製眼鏡レンズの分野では、高屈折率樹脂材料によって薄型化を図る技術開発が積極的に行われている。そのための技術提案として、特開昭59-133211号公報、特開昭63-46213号公報、特開平2-270859号公報などでは1.60さらにはそれ以上の屈折率を有する高屈折率樹脂材料が提案されている。

【0004】一方、プラスチック眼鏡レンズは傷が付き易いという欠点があるため、シリコン系のハードコート被膜をプラスチックレンズ表面に設ける方法が一般的に行われている。しかし、1.54以上の高屈折率樹脂レンズに同様の方法を適用した場合には、樹脂レンズとコーティング膜の屈折率差による干渉縞が発生し、外観不良の原因となる。この問題点を解決するための技術提案として、特公昭61-54331号公報、特公昭63-37142号公報では、シリコン系被膜形成用塗布液(以下、被膜形成用塗布液をコーティング組成物ということがある)に使われている二酸化ケイ素微粒子のコロイド状分散体を高屈折率を有するAl、Ti、Zr、Sn、Sbの無機酸化物微粒子のコロイド状分散体に置き換えるといったコーティング技術が開示されている。また、特開平1-301517号公報には、二酸化チタンと二酸化セリウムとの複合系ゾルの製造方法が開示されており、特開平2-264902号公報にはTiとCe複合無機酸化物微粒子が開示されており、特開平3-68901号公報にはTi、CeおよびSiの複合酸化物を有機ケイ素化合物で処理した微粒子をコーティング組成物に用いる技術が開示されている。

【0005】さらに、特開平5-2102号公報には、TiとFeとの複合酸化物微粒子またはTiとFeとSiとの複合酸化物微粒子を含むハードコート膜が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭

61-54331号公報、特公昭63-37142号公報に記載されたコーティング組成物は次のような課題を有していた。例えば、Al、Zr、Sn、Sbの酸化物微粒子のコロイド状分散体を1.54以上の高屈折率樹脂レンズのコーティング組成物として用いた場合、シリコン系のコーティング組成物に比べ、塗布・硬化後の干渉縞の程度を改善できる。しかし、Al、Sbの無機酸化物微粒子を用いた場合は、コーティング被膜としての屈折率に限界があるため、1.60以上のレンズ基材に対しては干渉縞を完全に抑えることは不可能であった。これは、無機酸化物微粒子単体としては1.60以上の高い屈折率を有するものの、一般にコーティング材料として用いる際には、有機ケイ素化合物、エポキシ樹脂等を混合するため、充填率が下がり、被膜の屈折率が基材レンズよりも低くなってしまいうためである。また、Zr、Snの無機酸化物微粒子を用いる場合は、その分散性が不安定であるため、多量に使うと透明な被膜を得ることができなかった。一方、Tiの無機酸化物微粒子のコロイド状分散体をコーティング用組成物として用いた場合は、TiO₂自身が前記無機酸化物に比べ高い屈折率を有するために、形成された被膜は、1.60前後さらにはそれ以上の屈折率を示し、同時に被膜の屈折率の選択の幅も広くなるという長所がある。しかし、TiO₂は耐候性が極めて劣るため、TiO₂を含むコーティング組成物から形成される被膜では被膜中の有機ケイ素化合物の有機成分の分解、エポキシ樹脂成分の分解、さらには樹脂基材表面での被膜の劣化が起こり、被膜耐久性に問題点があった。また、この被膜は基材との密着性に劣るという問題点もあった。

【0007】また、特開平2-264909号公報、特開平3-68901号公報に記載された二酸化チタンおよび二酸化セリウムの複合酸化物微粒子を含むコーティング組成物、あるいは特開平5-2102号公報に記載された二酸化チタンおよび酸化鉄の複合酸化物微粒子を含むコーティング組成物では、二酸化セリウムまたは酸化鉄を二酸化チタンの耐候性改良の為に二酸化チタンと複合化しているが、これらのコーティング組成物から得られた被膜は耐候性の点で不十分であった。また、これらの複合ゾルから得られる硬化被膜は多少なりとも着色するという問題点もあった。

【0008】ところで、近年、プラスチックレンズの屈折率が高くなったことに伴い、プラスチックレンズが薄くなっている。このため、この高屈折率を有するプラスチックレンズ表面にハードコート膜を形成し、さらにこのハードコート膜上に反射防止を目的にマルチコートがなされている。このマルチコートによりプラスチックレンズ基材に歪みが生じ、落下により割れ易くなるが、このような欠点を解消するため、プラスチックレンズとハードコート膜の間に衝撃を吸収する柔軟なプライマー層を設けることがなされている。

【0009】しかしながら、プライマー膜の屈折率が基材の屈折率と等しくないと干渉縞が生じるという問題点があり、基材の屈折率と等しいプライマー膜を形成することが望まれている。

【0010】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決するためになされたものであって、無色透明で屈折率が高く、その上耐熱水性、耐候性、耐光性、耐擦傷性、耐摩耗性、耐衝撃性、可撓性および染色性に優れ、しかも基材との密着性にも優れた高屈折率膜が形成できるような塗布液を提供することを目的としている。

【0011】また、本発明は、1.54以上の屈折率を有する樹脂レンズの表面に、無色透明で、かつ、耐久性に優れたハードコート膜が形成でき、しかもハードコート膜によって干渉縞が生じないような塗布液およびこのような高屈折率ハードコート膜が表面に形成された厚さの薄い合成樹脂製レンズを提供することを目的としている。

【0012】

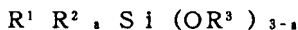
【発明の概要】本発明に係る被膜形成用塗布液は、複合酸化物微粒子とマトリックスとを含有し、前記複合酸化物が(i)チタンと(ii)ケイ素と(iii)ジルコニウムおよび/またはアルミニウムの酸化物からなることを特徴としている。

【0013】前記の複合酸化物微粒子としては、(A)酸化チタン微粒子を核とし、その表面が酸化ケイ素および酸化ジルコニウムで被覆されたコロイド状の複合酸化物微粒子、または(A')チタンとケイ素の複合酸化物微粒子またはチタン、ケイ素およびジルコニウムの複合酸化物微粒子を核とし、その表面が酸化ケイ素、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種以上の酸化物で被覆されたコロイド状の複合酸化物微粒子が好ましくは用いられる。

【0014】本発明に係る合成樹脂製レンズは、屈折率が1.54以上の樹脂レンズ基材表面に、複合酸化物微粒子として下記(A)成分を含み、マトリックスとして下記(B)成分を含み、さらに下記(C)～(G)成分の少なくとも1種以上を含有する塗布液から形成された高屈折率膜を有することを特徴としている：

(A) (i)チタンと、(ii)ケイ素と、(iii)ジルコニウムの酸化物からなる複合酸化物微粒子；

(B) 次式



で表される有機ケイ素化合物の加水分解物および/または部分縮合物の1種以上(ここで、R¹は炭素数1から6の炭化水素基、ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基またはエポキシ基を有する有機基、R²は、炭素数1から4の炭化水素基、R³炭素数1から

8の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル

7

基、aは0または1を表す。)；

(C) 次式



で表される有機ケイ素化合物の加水分解物および／または部分縮合物の1種以上(ここで、 R^4 は炭素数1から8の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基を表す。)；で表される有機ケイ素化合物、この加水分解物、該加水分解物の部分縮合物およびこれらの混合物から選ばれる1種以上；

(D) Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、ZrおよびInから選ばれる1以上の元素の酸化物から構成される微粒子の1種以上および／またはSi、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、InおよびTiから選ばれる2以上の元素の酸化物から構成される複合酸化物微粒子(ただし、Zr、TiおよびSiの酸化物から構成される複合酸化物微粒子は除く。)の1種以上；

(E) 多官能性エポキシ化合物、多価アルコール、多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物から選ばれる1種以上；

(F) ヒンダードアミン系化合物から選ばれる1種以上；

(G) アミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトナート、有機酸金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類および金属塩化物から選ばれる1種以上。

【0015】

【発明の具体的説明】

高屈折率被膜形成用塗布液

まず、本発明に係る高屈折率被膜形成用塗布液について説明する。

【0016】本発明に係る高屈折率被膜形成用塗布液は、マトリックスと複合酸化物微粒子とからなっている。

〔複合酸化物微粒子〕この塗布液中の複合酸化物微粒子としては、(i)チタンと、(ii)ケイ素と、(iii)ジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物からなる複合酸化物微粒子が用いられる。

【0017】すなわち、上記の複合酸化物微粒子とは、(1)Ti、SiおよびZrの酸化物、(2)Ti、Si、ZrおよびAlの酸化物および(3)Ti、SiおよびAlの酸化物のいずれかに該当する複合酸化物微粒子を意味する。

【0018】これらの複合酸化物微粒子では、少なくとも複合酸化物の一部が水和または水酸化されていてもよい。本発明で用いられる複合酸化物微粒子の平均粒子径は、1～800nm、好ましくは2～300nmであることが望ましい。この平均粒子径が800nmを超えると、得られる被膜が白濁して不透明になる傾向にあり、逆にこの平均粒子径が1nm未満の場合は、得られる被膜は硬度が不十分で耐擦傷性および耐磨耗性に劣り、し

8

かも屈折率を十分に高くできないといった傾向が生じる。

【0019】本発明で用いられる複合酸化物微粒子としては、(i)チタンと、(ii)ケイ素と、(iii)ジルコニウムおよび／またはアルミニウムの酸化物から構成されており、その複合形態としては、酸化チタンを微粒子の核としその表面が酸化ジルコニウムと酸化ケイ素とで被覆された複合酸化物微粒子(以下、(A)成分または複合酸化物微粒子(A)という。)、またはチタンとケイ素の酸化物からなる複合酸化物微粒子もしくはチタン、ケイ素とジルコニウムの酸化物からなる複合酸化物微粒子を核とし、この微粒子の表面が酸化ケイ素、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも1種の酸化物で被覆されている複合酸化物微粒子(以下、複合酸化物微粒子(A')という。)が好ましい。

【0020】このうち、(A)成分について詳述すると下記の通りである。この(A)成分は、酸化チタンを微粒子の核としその表面が酸化ジルコニウムと酸化ケイ素とで被覆された複合酸化物微粒子であり、このような複合形態の場合に安定した耐候性が確保できるので好ましい。

【0021】酸化チタンの屈折率は、結晶構造により2.2～2.7の範囲の値を示し、Al、Zr、Sn、Sbの酸化物の屈折率に比べ高い。しかし、酸化チタンのコロイド状分散体とシリコン系カップリング剤等を主成分とするコーティング液を塗布・硬化して得られた被膜は、耐候性が劣り、基材と被膜との密着性の低下や被膜中でビヒクル成分の分解による膜の劣化が生じる。これは酸化チタンが230～320nmの紫外光を吸収して活性化するために起こるものと考えられる。このため、酸化チタンと酸化ジルコニウムとを複合化することで、酸化チタンの活性化を防ぐことができる。また、酸化チタンと酸化セリウムとを複合化する以上に酸化チタンの耐候性を改良することができる。さらに、酸化ジルコニウムは酸化セリウムに比べ着色が少なく複合化した微粒子をより無色化することが可能である。この2種類の複合化に際して、酸化チタンの耐候性を改良するためには、酸化チタンと酸化ジルコニウムとの混合割合は $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ (重量比)が0.05以上である必要がある。また、酸化ジルコニウムがあまり多くなると屈折率が低下するため、上記混合割合は10.0以下であることが好ましい。

【0022】さらにこの2種の微粒子に酸化ケイ素微粒子を複合化させることで、得られる被膜の高度の向上と反射防止膜との密着性の向上を図ることができる。酸化ケイ素の混合割合は、無機酸化物の全量に対し、5～80重量%の範囲内にあることが好ましい。5重量%以下ではどの効果が不十分であり、80重量%以上では屈折率がかかなり低くなる。

【0023】また、複合酸化物微粒子(A')について

詳述すると下記の通りである。この複合酸化物微粒子(A')は、チタンとケイ素の酸化物からなる複合酸化物微粒子またはチタン、ケイ素およびジルコニウムの酸化物からなる複合酸化物微粒子を核とし、この微粒子の表面が酸化ケイ素、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムの少なくとも1種の酸化物で被覆されている。

【0024】その複合形態としては、つぎのような形態の微粒子が好ましい。

(1) 酸化チタンの結晶格子中にケイ素原子またはケイ素原子とジルコニウム原子が固溶し、均一に分散したチタンとケイ素またはチタン、ケイ素とジルコニウムからなる複合酸化物を核粒子とし、(2) 上記核粒子のうえに、酸化ケイ素、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の酸化物が1層または複数層に被覆された、複合酸化物微粒子。

【0025】複合酸化物微粒子(A')中のチタン、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウムの含有量は、チタン、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウムをそれぞれ、 TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 に換算したときの重量比として、 SiO_2/TiO_2 が0.073~1.133、 ZrO_2/TiO_2 が0~0.400、 Al_2O_3/TiO_2 が0~0.0133であることが好ましい。

【0026】このうち、複合酸化物微粒子(A')がチタン、ケイ素およびジルコニウムの酸化物からなる場合は、 SiO_2/TiO_2 が0.073~1.133、好ましくは0.09~0.400、 ZrO_2/TiO_2 が0.001~0.400、好ましくは0.002~0.320であり、チタン、ケイ素、ジルコニウムおよびアルミニウムの酸化物からなる場合は、 SiO_2/TiO_2 が0.073~1.133、好ましくは0.09~0.400、 ZrO_2/TiO_2 が0.001~0.400、好ましくは0.002~0.320、 Al_2O_3/TiO_2 が0.0005~0.0133、好ましくは0.001~0.010であり、チタン、ケイ素およびアルミニウムの酸化物からなる場合は、 SiO_2/TiO_2 が0.073~1.133、好ましくは0.09~0.400、 Al_2O_3/TiO_2 が0.0005~0.0133、好ましくは0.001~0.010である。

【0027】 SiO_2/TiO_2 が0.073未満、 ZrO_2/TiO_2 が0.001未満および Al_2O_3/TiO_2 が0.0005未満の場合、複合酸化物微粒子(A')を含む塗布液からは、耐候性が良好な被膜を基材上に形成できないおそれがあり、逆に SiO_2/TiO_2 が1.133を越える場合、 ZrO_2/TiO_2 が0.400を越える場合、 Al_2O_3/TiO_2 が0.0133を越える場合には、いずれも複合酸化物微粒子(A')の屈折率が低くなり、このような屈折率が充分に高くない複合酸化物微粒子(A')を含む塗布液から高屈折率被膜を得るためには多量の複合酸化物微粒子(A')が必要となり、高屈折率被膜付基材の製造が経

済的に不利となることがある。

【0028】また、複合酸化物核微粒子中に含まれるチタン、ケイ素およびジルコニウムの含有量は、チタン、ケイ素、ジルコニウムをそれぞれ TiO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 に換算したときの重量比として、 SiO_2/TiO_2 が0.053~0.429、 ZrO_2/TiO_2 が0.001~0.300であることが好ましい。

【0029】上述した複合酸化物微粒子は、複合酸化物微粒子(A)および複合酸化物微粒子(A')を含めて、その表面が有機ケイ素化合物またはアミン類で処理されていることが好ましい。複合酸化物微粒子の表面を有機ケイ素化合物またはアミン類で処理して改質すると、この複合酸化物微粒子とマトリックスとを含む塗布液中で複合酸化物微粒子の分散状態が長期間にわたって安定するようになり、さらにマトリックスとして紫外線硬化樹脂を用いた場合でも、塗布液中で複合酸化物微粒子の分散状態が安定するようになる。また、有機ケイ素化合物またはアミン類で表面が改質された複合酸化物微粒子はマトリックスとの反応性や親和性などが向上し、この結果、これらで表面処理された複合酸化物微粒子を含む塗布液から得られる被膜は、表面処理されていない複合酸化物微粒子を含む塗布液から得られる被膜よりも硬度が高く、透明性、耐擦傷性などにも優れている。さらに、複合酸化物粒子が表面処理されていない場合に比較して塗布液中の複合酸化物微粒子と溶媒との親和性がより一層向上する。

【0030】複合酸化物微粒子の表面を有機ケイ素化合物で改質する際には、シランカップリング剤として知られている公知の有機ケイ素化合物を用いることができ、その種類は、本発明に係る塗布液で用いられるマトリックス、溶媒の種類などに応じて適宜選定される。

【0031】この際に用いられる有機ケイ素化合物としては、式： R_3SiX (Rはアルキル基、フェニル基、ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基、エポキシ基を有する有機基、Xは、加水分解性基である。)で表される単官能性シラン、例えば、トリメチルシラン、ジメチルフェニルシラン、ジメチルビニルシラン等が挙げられる。あるいは R_2SiX_2 で表される二官能性シラン、例えば、ジメチルシラン、ジフェニルシラン等、 $RSiX_3$ で表される三官能性シラン、例えば、メチルシラン、フェニルシラン等、さらには SiX_4 で表される四官能性シラン、例えば、テトラエトキシシランなどのテトラアルコキシシラン等がある。処理に際しては加水分解性基を未処理で行ってもあるいは加水分解して行ってもよい。また、処理後は、加水分解性基が微粒子の-OH基と反応した状態が好ましいが、一部が残存した状態でも安定性には何ら問題がない。

【0032】また、アミン系化合物としては、アンモニウムまたはエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン、

ベンジルアミン等のアラルキルアミン、ピペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンがある。

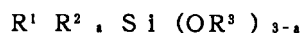
【0033】複合酸化物微粒子の表面を有機ケイ素化合物またはアミン系化合物で改質するには、例えばこれら化合物のアルコール溶液中に複合酸化物微粒子を混合し、所定量の水および必要に応じて触媒を加えた後、所定時間常温で放置するか、あるいは加熱処理を行うとよい。

【0034】また、これら化合物の加水分解物と複合酸化物微粒子とを水とアルコールの混合液に加えて加熱処理することによっても複合酸化物微粒子の表面をこれら化合物で改質することができる。

【0035】この際に用いられる有機ケイ素化合物またはアミン系化合物の量は、複合酸化物微粒子の表面に存在する水酸基の量などに応じて適宜設定される。

〔マトリックス〕本発明に係る塗布液に含まれるマトリックスとしては、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、紫外線硬化樹脂、ウレタン系樹脂、フォスファーゲン系樹脂等一般の塗料用樹脂が用いられる。

【0036】また、下記式：



(ここで、 R^1 は炭素数1から6の炭化水素基、ビニル基、メタクリロキシ基、メルカプト基、アミノ基またはエポキシ基を有する有機基、 R^2 は、炭素数1から4の炭化水素基、 R^3 炭素数1から4の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基、 a は0または1を表す。)で表される有機ケイ素化合物、この加水分解物、該加水分解物の部分縮合物およびこれらの混合物から選ばれる1種以上(以下、(B)成分という。)もマトリックスとして用いられる。特に、本発明に係る塗布液に含まれる複合酸化物微粒子が上記(A)成分である場合、マトリックスとして(B)成分を用いることが好ましい。

【0037】上記式で表される有機ケイ素化合物としては、具体的には、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N - β (アミノエチル) γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -フェニル γ -

-アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、これらは無溶媒下またはアルコール等の極性有機溶媒中で、酸の存在下で加水分解して使用の方が好ましい。さらに加水分解後に上記複合酸化物微粒子と混合してもよく、また、複合酸化物微粒子と混合後に加水分解をしてもよい。なお、効果被膜中に占める上記(B)成分の有機ケイ素化合物から誘導される被膜成分の割合は、10~90重量%の範囲が適当である。これは、10%以下では、基材と被膜との密着性が低下するため好ましくなく、また、90重量%以上では、上記硬化被膜上に無機物質から構成される反射防止膜を形成した場合に硬化被膜と反射防止膜との密着性が低下するためである。

〔その他の塗布液成分〕本発明に係る塗布液に含まれる複合酸化物微粒子が上記(A)成分であり、マトリックスが上記(B)である場合、この塗布液には、これらの成分とともに次のような(C)~(G)成分の少なくとも1種以上を含んでいるが、複合酸化物微粒子(A')を含む本発明に係る塗布液においても同様の成分が含まれていてもよい。

(C) 成分

すなわち、次式



で表される有機ケイ素化合物の加水分解物および/または部分縮合物の1種以上(ここで、 R^4 は炭素数1から8の炭化水素基、アルコキシアルキル基またはアシル基を表す。)

【0038】上記式で表される有機ケイ素化合物は、形成される被膜の屈折率を、被膜の透明性を維持したまま容易に調整し、さらに塗布液塗布後の被膜の硬化スピードを速める目的で用いられる。C成分を用いることで硬化後の被膜の屈折率を基材レンズの屈折率に応じて適宜調整することができ、かつ複合酸化物の含有量がある程度低下しても反射防止膜の密着性を得るが可能である。さらにこのC成分中の四官能性有機ケイ素化合物をコーティング組成物中に配合することで硬化膜形成時の硬化スピードが速くなり、特に生地レンズから染色剤が抜け易い含硫ウレタン系樹脂のような基材に被膜を形成するときにその抜け量を抑え、被膜形成前後の染色レンズの色調変化を小さくすることができる。この四官能有機ケイ素化合物としては、具体的にはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラアリロキシシラン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)シラン、テトラキス(2-エチルプロキシシラン)、テトラキス(2-エチルヘキシロキシ)シラン等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を混

合して用いてもよい。また、これらは無溶媒下またはアルコール等の有機溶媒中で、酸の存在下で加水分解して使用するのが好ましい。なお、硬化被膜中に占める上記

(C) 成分の四官能性有機ケイ素化合物の加水分解物から誘導される被膜成分の割合は、0～50重量%が適当である。これは、50重量%以上になると硬化後の被膜にクラックが入り易いためである。

(D) 成分：D成分である、Si、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、ZrおよびInから選ばれる1以上の元素の酸化物から構成される微粒子のコロイド状分散体の1種以上および/またはSi、Al、Sn、Sb、Ta、Ce、La、Fe、Zn、W、Zr、InおよびTiから選ばれる2以上の元素の酸化物から構成される複合酸化物微粒子（ただし、Zr、TiおよびSiの酸化物から構成される複合酸化物微粒子は除く。）のコロイド状分散体の1種以上は、得られる被膜の屈折率、基材との密着性、染色性、耐熱性等を基材レンズの種類によって最適化するために用いられる。これらは具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 WO_3 、 ZrO_2 、 In_2O_3 等の無機酸化物微粒子が水または有機溶媒にコロイド状に分散したものである。あるいは、これらの酸化物の成分元素を2種以上含む酸化物によって構成される複合酸化物微粒子が水または有機溶媒にコロイド状に分散したものである。いずれの場合においても粒子径は約1～30 μm が好適であり、本発明の塗布液への適用種および使用量は目的とする被膜性能により決定される。

【0039】さらに、これらの微粒子の塗布液中での分散安定性を高めるため、前記と同様な方法で微粒子表面を有機ケイ素化合物またはアミン珪化合物で処理したものをを使用することも可能である。

(E) 成分：(E)成分である多官能性エポキシ化合物、多価アルコール、多価カルボン酸および多価カルボン酸無水物から選ばれる1種以上は、形成される被膜の染色性の向上、あるいは各種耐久性の改良を目的として用いられる。

【0040】多官能性エポキシ化合物としては、(ポリ)エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、カテコール、レゾルシノール、アルキレングリコール等の二官能性アルコールのジグリシジルエーテル、グルセリン、トリメチロールプロパン等の三官能性アルコールのジまたはトリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0041】多価アルコールとしては、(ポリ)エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、カテコール、レゾルシノール、アルキレングリコール等の二官能性アルコール、グルセリン、トリメチロールプロパン等の三官能性アルコール、ポリビニルアルコールなどが挙げられ

る。

【0042】多価カルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、マレイン酸、オルソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸、イタコン酸、オキザロ酢酸などが挙げられる。

【0043】多価カルボン酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、1,2-ジメチルマレイン酸無水物、無水フタル酸などが挙げられる。硬化被膜中に占める上記(E)成分から誘導される被膜成分の割合は、0から40重量%が適当である。これは、40重量%以上になると硬化後の被膜とその上に形成される無機からなる反射防止膜との密着性が低下するためである。

(F) 成分：F成分のヒンダードアミン系化合物は、形成される被膜の染色性の向上を目的として用いられる。F成分としては、具体的には、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1-{2-[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-4-{3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ}-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、8-アセチル-3-ドデシル-7,7,9,9-テトラメチル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{[(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル)[2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル]イミノ}ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]}、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)などが挙げられる。

【0044】この成分の使用量の上限としては、塗布液中の全固形分に対して3重量%以下の量で用いられることが望ましく、これ以上では硬化被膜の硬度、耐温水性等が低下し望ましくない。

(G) 成分：(G)成分のアミン類、アミノ酸類、金属アセチルアセトナート、有機酸金属塩、過塩素酸類、過塩素酸類の塩、酸類および金属塩化物から選ばれる1種以上は、シラノールまたはエポキシ基の硬化を促進する

ために用いられる硬化触媒である。これらの硬化触媒を用いることにより被膜形成反応を速めることが可能となる。これらの具体例としては、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、グアニジン、ピグアニジドなどのアミン類、グリシンなどのアミノ酸類、アルミニウムアセチルアセトナート、クロムアセチルアセトナート、チタニルアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネートなどの金属アセチルアセトナート、酢酸ナトリウム、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズなどの有機酸金属塩類、過塩素酸、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸マグネシウムなどの過塩素酸類あるいはその塩、塩酸、リン酸、硝酸、パラトルエンスルホン酸などの酸、または SnCl_2 、 AlCl_3 、 FeCl_3 、 TiCl_4 、 ZnCl_2 、 SbCl_5 などのルイス酸である金属塩化合物などが挙げられる。

【0045】これらの硬化触媒は、塗布液の組成等により種類・使用量を調整して用いることができる。使用量の上限としては、塗布液中の固形分に対して5重量%以下で用いるのが望ましく、これ以上では硬化被膜の硬度、耐温水性等が低下し、望ましくない。

【0046】さらに、本発明に係る塗布液には、塗布性、塗布液から基材上に形成される被膜の性能を改良するため、必要に応じて、少量の界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料、油溶染料、蛍光染料、顔料、フォトクロミック化合物、チクソトロピー剤などを添加してもよい。

有機溶媒：本発明に係る塗布液では、塗布液に含まれている固形分濃度を調整したり、塗布液の表面張力、粘度、蒸発スピード等を調整する目的で、有機溶媒を用いてもよい。

【0047】本発明に係る塗布液で用いられる有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、エチレングリコールなどのグリコール類、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、カルボン酸類およびN,N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は2種以上を混合して用いてもよい。

【0048】被膜形成用塗布液の製造方法

本発明では種々の方法で調製された微粉末状またはコロイド状の複合酸化物微粒子を用いて塗布液が調製されるが、コロイド状の複合酸化物微粒子が水および/または有機溶媒に分散したゾルを調製し、このゾルを用いて塗布液を調製するのが好ましい。

【0049】このような複合酸化物ゾルの調製法は特に制限されないが、上記複合酸化物微粒子(A)が水およ

び/または有機溶媒に分散したゾルは、例えばコロイド状酸化チタンの分散液にジルコニウム化合物およびケイ素化合物を溶解される工程を経て製造される。

【0050】また、上記複合酸化物微粒子(A')が水および/または有機溶媒に分散したゾルは、例えば、

(a) 含水チタン酸のゲルまたはゾルに過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解して得られたチタン酸水溶液をケイ素化合物の共存下またはケイ素化合物とジルコニウム化合物の共存下で加熱して、コロイド状の酸化チタンと酸化ケイ素の複合酸化物微粒子が分散されたゾルを調製する工程、(b) 次いで、該ゾルにケイ素化合物、ジルコニウム化合物およびアルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種を混合し、得られた混合物をアルカリ性に保持しながら加熱する工程とを経て調製される。

【0051】上記(a)工程および(b)工程について、さらに詳しく説明すると下記の通りである。

(a) 工程

まず、従来から公知の方法で含水チタン酸のゲルまたはゾルを調製する。ここでいう含水チタン酸とは、上記のような方法で得られる酸化チタン水和物あるいはチタン水酸化物を含む総称である。

【0052】次いで、この含水チタン酸のゾルまたはゲル、あるいはこれらの混合物に、過酸化水素を加えて含水チタン酸を溶解して均一な水溶液を調製する。この際、必要に応じて約50℃以上に加熱あるいは攪拌することが好ましい。ここで、含水チタン酸の濃度が高すぎると、含水チタン酸の溶解に長時間を必要とし、さらに未溶解状態のゲルが沈殿したり、あるいは得られる水性液が粘稠になりすぎるため好ましくない。このため水性液中の TiO_2 濃度は約10重量%以下好ましくは約5重量%以下であることが望ましい。

【0053】上記水溶液の調製過程で過酸化水素の添加量は、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ 重量比で1以上であれば、含水チタン酸を水性液中に完全に溶解することができるが、好ましくは2~6であることが望ましい。

【0054】次いで、上記のようにして含水チタン酸を溶解した水溶液(チタン酸水溶液)に、ケイ素化合物またはジルコニウム化合物を混合する。この際に用いられるケイ素化合物としては、シリカゲル、シリカゾル、ケイ酸液、アルカリ金属ケイ酸塩などがあり、ジルコニウム化合物としては、無機塩、有機塩、酸化物、水酸化物、およびアルコキシド類などが挙げられる。

【0055】次いで、上記混合物を80℃以上に加熱する。加熱温度が分散媒の沸点以上の場合はオートクレーブ中で加熱する。この結果、チタンとケイ素の複合酸化物核微粒子またはチタン、ケイ素とジルコニウムの複合酸化物核微粒子が分散したゾルが得られる。

(b) 工程

次いで、(b)工程について詳しく説明すると下記の通りである。

【0056】以上のようにして得られた複合酸化物核微粒子分散ゾルに、ケイ素化合物とジルコニウム化合物および／またはアルミニウム化合物とを所定量添加して混合する。この際に用いられるケイ素化合物としては、シリカゲル、シリカゾル、ケイ酸液、アルカリ金属ケイ酸塩などが挙げられ、ジルコニウム化合物、アルミニウム化合物は、無機塩、有機塩、酸化物、水酸化物およびアルコキシド類から選ばれるのが好ましい。これらは、好ましくは水溶液またはスラリーの状態で用いられる。例えば、ジルコニウム化合物について説明すると、ジルコニウム塩を加水分解して得られるジルコニウムの水和酸化物に過酸化水素を加えることによって得られたジルコニウムの水和酸化物が溶解した水溶液が好ましく用いられる。

【0057】上記複合酸化物核微粒子分散ゾルとケイ素化合物等との混合物をアルカリ性に保持しながら、80℃以上に加熱すると、複合酸化物核微粒子の表面がケイ素とジルコニウムおよび／またはアルミニウムとの酸化物で被覆された複合酸化物微粒子が分散したゾルが得られる。

【0058】また、上記複合酸化物核微粒子分散ゾルとケイ素化合物との混合物をアルカリ性に保持して80℃以上に加熱して酸化ケイ素で被覆された複合酸化物微粒子が分散したゾルを調製したのち、このゾルに、ジルコニウム化合物および／またはアルミニウム化合物を添加・混合し、80℃以上に加熱すると、複合酸化物核微粒子の表面が酸化ケイ素で被覆され、この酸化ケイ素の表面が、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムあるいはジルコニウムとアルミニウムとの酸化物で被覆された複合酸化物微粒子が得られる。

【0059】本発明に係る塗布液は、上記のようにして得られた複合酸化物微粒子をマトリックスおよび必要に応じてその他の成分と混合することによって得られる。本発明に係る塗布液を製造する際に、上記のようにして得られた加熱処理後の複合酸化物ゾルをそのまま用いる場合、必要に応じてこの複合酸化物ゾルを濃縮してもよく、また、この複合酸化物ゾルを溶媒置換してオルガノ化してもよく、さらに溶媒置換後の混合液を濃縮してもよい。

【0060】この際、複合酸化物ゾルを、直接所定の有機溶媒等に分散しても良いが、あらかじめ有機溶媒と溶媒置換したのち、分散しても良い。本発明に係る塗布液中に含まれている複合酸化物微粒子の量は、複合酸化物微粒子中に含まれているチタンを TiO_2 に換算し、ケイ素を SiO_2 に換算し、ジルコニウムを ZrO_2 に換算し、アルミニウムを Al_2O_3 に換算した時、これらの合計換算重量が、マトリックス100重量部に対して5～500重量部、好ましくは10～300重量部であることが好ましい。

【0061】本発明に係る塗布液を製造する際には、上

述したような複合酸化物ゾルが好適に用いられるが、複合酸化物微粒子が塗布液中に単分散できれば微粉末状の複合酸化物微粒子を用いても良い。

【0062】被膜付基材

次いで、本発明に係る被膜付基材について説明する。本発明に係る被膜付基材は、基材と基材表面に形成された高屈折率被膜または高屈折率ハードコート膜とを有し、この被膜が上記本発明に係る塗布液から形成されている。

【0063】上記基材のうち、高屈折率ハードコート膜形成用基材としては、ガラス、プラスチックなどからなる各種基材が用いられ、具体的には、眼鏡レンズ、カメラなどの各種光学レンズ、各種表示素子フィルター、ルッキンググラス、窓ガラス、自動車などの塗料膜、および自動車などに用いられるライトカバーが挙げられ、また、ハードコート膜以外の高屈折率被膜形成用基材としては、プラスチックレンズのプライマー用膜などが挙げられる。

【0064】これらの基材表面に形成される被膜の膜厚は、被膜付基材の用途によって異なるが、0.05～30μmが好ましい。本発明に係る被膜付基材は、上述したような基材表面に本発明に係る塗布液をディッピング法、スピナー法、スプレー法あるいはフロー法などの方法で塗布・乾燥して被膜を形成し、次いでこのようにして基材表面に形成された被膜を基材の耐熱温度以下に加熱することによって製造される。特に熱変形温度が100℃未満のレンズ基材に対しては治工具でレンズ基材を固定する必要のないスピナー法が好適である。また、被膜形成用基材が樹脂レンズである場合、基材上に塗布液を塗布した後、40～200℃の温度で数時間加熱乾燥することにより、被膜を形成することが望ましい。

【0065】なお、塗布液のマトリックス成分として紫外線硬化樹脂を用いた場合には、塗布液を基材表面に塗布した後、この塗布液が塗布されている基材表面に所定の波長を有する紫外線を照射し、硬化する方法で本発明に係る被膜付基材を製造することができる。

【0066】さらに、本発明に係る被膜付基材を製造するに際し、基材、例えばレンズ基材と被膜との密着性を向上させる目的で、基材表面を予めアルカリ、酸または界面活性剤で処理したり、無機または有機微粒子で研磨処理したり、プライマー処理またはプラズマ処理を行ってもよい。

【0067】合成樹脂製レンズ

次いで、本発明に係る合成樹脂製レンズについて説明する。本発明に係る合成樹脂製レンズは、被膜付基材の代表例であり、屈折率が1.54以上の樹脂レンズ基材の表面に、複合酸化物微粒子として上記(A)成分を含み、マトリックスとして上述した(B)成分を含み、さらに上述した(C)～(G)成分の少なくとも1種以上を含有する塗布液(以下、本発明のコーティング組成物

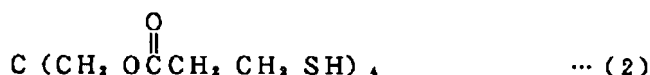
19

という。)から形成された高屈折率被膜を有することを特徴としている。

【0068】請求項10に記載したように、本発明のコーティング組成物により形成された硬化被膜を設けた外観および耐久性に優れた薄型合成樹脂製レンズを提供することは本発明の目的の1つである。高屈折率の合成樹脂製レンズを得るための技術提案としては、公知のように幾多の特許が出願され公開されている。本発明の目的とする薄型眼鏡用合成樹脂製レンズは、レンズ基材の屈折率が1.54以上のものが好ましく、さらに透明性、染色性、耐熱性、吸水性、曲げ強度、耐衝撃性、耐候性、加工性などの点から所望の特性を満足できる基材レンズとして、含硫ウレタン系や(メタ)アクリル系のレンズ基材が好適である。



【0072】で表される4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタジチオールおよび/または下記式(2)：



【0074】で表されるペンタエリスリトール テトラ(3-メルカプトプロピオネート)のチオール化合物の混合液をガラス型とガasketとからなるモールド中に注入し、加熱重合することによって得られる。

【0075】ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2,5-ビス(イソシアネートメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタン、2,6-ビス(イソシアネートメチル)ピシクロ[2,2,1]ヘプタン、3,8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカン、3,9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカン、4,8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]デカン、4,9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5,2,1,0^{2,6}]★

*【0069】さらに、請求項11に記載したように、上記硬化被膜上に、無機物からなる単層・多層の反射防止膜を設けることにより、反射の低減、透過率の向上を図ることができ、眼鏡レンズとしての機能をより向上させることができる。無機物質としては、SiO₂、SiO₂・Si₃N₄、TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、MgF₂、Ta₂O₅等を用い、真空蒸着法等の薄膜形成方法により反射防止膜を形成することができる。

【0070】以下に、レンズ基材について詳しく説明する。請求項12に記載の含硫ウレタン系樹脂レンズは、ポリイソシアネート化合物と下記式(1)：

【0071】

【化3】

※【0073】

【化4】

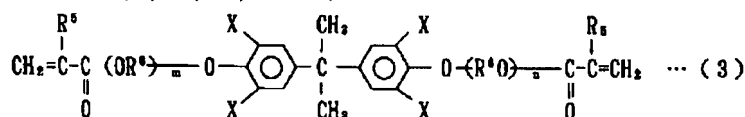
※20

★-デカン、ダイマー酸ジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物およびこれらの化合物のアロファネート変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体などが挙げられ、単独であるいは2種以上の混合物として用いてもよい。また、ポリイソシアネート化合物とチオール化合物の使用割合は、NCO/SH(官能基)モル比が、通常、0.5~3.0、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。また、内部離型剤、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、例えば分散染料、油溶染料等の着色剤、反応触媒などを原料中に適宜添加することもできる。こうして得られた含硫ウレタン系樹脂レンズ基材に、本発明のコーティング組成物からなる硬化被膜を設けることで、外観も良好で各種被膜耐久性に優れ、屈折率・アップ数が高く衝撃強度も強いという特徴を有する眼鏡用レンズを提供することができる。

【0076】請求項13に記載の(メタ)アクリル樹脂レンズは、次式(3)：

【0077】

【化5】



【0078】(ここで、R⁵は水素原子またはメチル基、R⁶はCH₂CH₂基またはCH₂CH(OH)C

H₂基、Xは、水素原子またはフッ素原子を除くハロゲン原子を表し、mおよびnは、いずれもm+nが0から

8の整数から選ばれた一の整数である。)

上記式(3)で表される(メタ)アクリルモノマーとしては、2, 2-ビス(3, 5-ジプロム-4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(β-ヒドロキシ-エー(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロポキシフェニル]プロパン等が挙げられる。

【0079】また同時に用いられる他の重合性モノマーとしては、スチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、α-メチルスチレン等の芳香族単官能性ビニルモノマー、ジビニルベンゼンまたはその塩素・臭素置換された誘導体等の芳香族多官能性ビニルモノマー、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタアクリレート、ベンジルメタアクリレート、フェノキシメタアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート等の単官能性(メタ)アクリレートモノマー；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールのジ(メタ)アクリレート等の多官能性(メタ)アクリルモノマー、さらには上記式(1)または(2)で表されるチオール化合物、ペンタエリスリトール、テトラ(メルカプトアセテ*
40

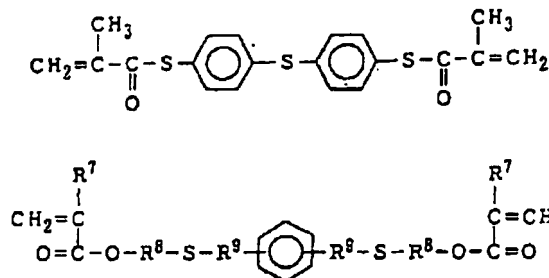
*ート)等のチオール化合物が挙げられる。これらのモノマーは、2種以上を同時に使用することも可能である。

【0080】成形にあたっては、上記式(3)で表される(メタ)アクリルモノマー20~80重量%、その他の重合性モノマー80~20重量%からなる組成物をガラス型とガasketとからなるモールド中に注入し、熱重合および/または光重合を行う。この際、有機過酸化物、アゾ化合物等の一般的な熱重合開始剤および/またはアセテフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系等の一般的な光重合開始剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・顔料等の着色剤などを適宜添加することができる。こうして得られた(メタ)アクリル樹脂レンズ基材上に本発明のコーティング組成物からなる硬化被膜を設けることで、外観も良好で各種被膜耐久性に優れ、かつ屈折率が高く曲げ強度に優れるという特徴を有する眼鏡用レンズを提供することができる。

【0081】請求項14に記載の樹脂レンズは、硫黄原子と芳香族環を構成要素とする(メタ)アクリル系モノマーおよび/またはビニル系モノマーと他の重合性モノマーとから得られる共重合体である。ここで硫黄原子と芳香族環を構成要素とする(メタ)アクリル系モノマーおよび/またはビニル系モノマーとしては次式(4)、(5)で表される化合物等が挙げられる。

【0082】

【化6】



【0083】(ここで、R⁷ は水素原子またはメチル基、R⁸ およびR⁹ はそれぞれ炭素数1~9のアルキレン基を表す。)

その他の重合性モノマーとしては、上記(メタ)アクリルモノマーから誘導された重合体単位を含む共重合体を得る際に用いた芳香族単官能性ビニルモノマー、芳香族多官能性ビニルモノマー、単官能性(メタ)アクリレートモノマー、多官能性(メタ)アクリルモノマー、チオール化合物などの1種または2種以上が用いられる。

【0084】成形にあたっては、硫黄原子と芳香族環を構成要素とする(メタ)アクリル系モノマーおよび/またはビニル系モノマー20~80重量%、その他の重合性モノマー80~20重量%からなる組成物をガラス型とガasketとからなるモールド中に注入し、熱重合お
50

および/または光重合を行う。この際、有機過酸化物、アゾ化合物等の一般的な熱重合開始剤および/またはアセテフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系等の一般的な光重合開始剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・顔料等の着色剤などを適宜添加することができる。こうして得られた樹脂レンズ基材に、本発明のコーティング組成物からなる硬化被膜を設けることで、外観も良好で各種被膜耐久性に優れ、かつ屈折率が高く耐熱性に優れるという特徴を有する眼鏡用レンズを提供することができる。

【0085】

【発明の効果】本発明によれば、塗布液中のマトリックスと複合酸化物微粒子との量比、複合酸化物の組成を変えることにより基材上に形成される被膜の屈折率を自由

にコントロールできる。このようにして被膜の屈折率を基材の屈折率と等しくした場合、両者の屈折率差に起因する干渉縞を消去することができる。これに対し、基材の屈折率に比較して被膜の屈折率を非常に高くした場合、基材表面の光沢が非常に高くなる。本発明に係る被膜形成用塗布液を用いて基材上に形成されたこのような屈折率が非常に高い被膜は、膜中の複合酸化物微粒子に主成分として酸化チタンが含まれているので紫外遮蔽遮蔽効果にも優れ、自動車等の塗料膜および／またはトップコート膜として好適である。

【0086】また、本発明に係る被膜形成用塗布液を用いて基材上に形成された被膜は、無色、透明であって、基材との密着性、耐候性、耐光性、可撓性および染色性に優れ、しかも表面硬度が高く、このため耐擦傷性および耐磨耗性に優れていることから、眼鏡レンズ、カメラなどの各種光学レンズ、各種表示素子フィルター、ルッキンググラスなどを提供する上で好適である。そして、ルッキンググラス、窓ガラスおよび各種表示素子フィルターなどの基材表面に、無色透明で表面硬度の高い多層の反射防止膜を形成する際の高屈折率ハードコート膜を本発明に係る被膜形成用塗布液で形成すれば、このハードコート膜付基材を通して内容物が鮮明に見えるようになる。このような反射防止膜を各種表示素子面に形成すれば、これらの表示素子面に蛍光灯などが映ることがなくなるため、映像が鮮明となり、眼の疲れがなくなる。

【0087】さらに、本発明に係る被膜形成用塗布液を用いて基材上に形成された高屈折率被膜は、無色、透明であって、耐候性、染色性、可撓性に優れ、しかも上述したように被膜の屈折率を基材の屈折率と等しくできるので、プラスチックレンズなどのプライマー膜として好適に用いられる。

【0088】さらに、請求項2ないし4のいずれか1項に記載の塗布液（本発明のコーティング組成物）から形成される硬化被膜を屈折率が1.54以上の合成樹脂製レンズ基材に設けることで、干渉縞、硬化被膜の着色が無く耐候製および各種耐久製に優れた軽量・薄型の合成樹脂製レンズを提供することができる。

【0089】また、上記硬化被膜上に無機物からなる反射防止膜を積層することで、表面反射を抑え眼鏡レンズとしての機能をより一層向上させることができる。

【0090】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0091】

【実施例1】

(1) コーティング組成物の調製

攪拌装置を備えたフラスコ中に、エチルセロソルブ41.15g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン38.44g、テトラメトキシシラン4.13gを

攪拌しつつ順に加え、その後0.05規定塩酸水12.90gを加え30分間攪拌した。続いてシリコン系界面活性剤（日本ユニカー（株）製、商品名“L-7604”）を0.04gさらにメチルセロソルブ分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル（ $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2=68/17/15$ （重量比）、固形分濃度20.5重量%、 TiO_2 と ZrO_2 の固溶体を核として SiO_2 で被覆された微粒子構造をもつ複合微粒子）103.39gを添加し充分攪拌した後、0℃で24時間放置し熟成を行いコーティング組成物を得た。

(2) プラスチックレンズ基材の作製

4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタンジチオール87g、 m -キシリレンジイソシアネート94g、ジブチルスズジラウレート0.02g、内部離型剤0.15g、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.09gを混合し、充分に攪拌した後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。その後、ガラス型とガスケットよりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後、ガラス型とガスケットを除去し、含硫ウレタン系樹脂レンズを得た。

【0092】得られたレンズは屈折率1.66、アッペ数33であった。

(3) 硬化被膜の形成

上記方法で作製した含硫ウレタン系樹脂レンズを5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に5分間浸漬し、洗浄・乾燥した後、(1)で調整したコーティング液を用い、スピンコート法による塗布を行った。スピンコートの条件は、低回転中にハードコート液を塗布した後、回転数：2500rpm、回転時間：1秒で振り切りを行った。塗布後、120℃で30分仮焼成し冷却後、残りの面に同様の条件で塗布し、120℃で3時間加熱・硬化を行い、硬化被膜を設けた。得られた被膜の膜厚は2.3 μm であった。

【0093】尚、市販のプラスチックレンズ用染色剤（セイコーブラックス用アンバーD）を用いて90℃の染色浴で3分間生地染色を行ったものについて同様の被膜を設けた。被膜形成前後の透過率を分光光度計（大塚電子（株）製、MCPD-1000）を用いて測定し色差を求めたところ ΔE_{ab} は0.5であり見た目でも大きな色調変化は感じられなかった。

(4) 反射防止膜の形成

上記の方法で、形成した硬化膜を有するレンズを真空中200Wの出力のアルゴンガスプラズマ中に30秒間暴露させた後、真空蒸着法により、レンズ側から大気側へ向かって SiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 の5層の薄膜を形成した。形成された反射防止膜の光学的膜厚は、順に SiO_2 が、約 $\lambda/4$ 、次の ZrO_2 と

SiO₂の合計膜厚が、約λ/4、次のZrO₂が、約λ/4、そして最上層のSiO₂が約λ/4である。(設計波長λは510nm)

以上により得られた合成樹脂製レンズについて次の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0094】①外観：染色を施さないレンズ(白レンズ)の着色の有無を肉眼で評価した。

②透過率：分光光度計で染色を施さないレンズ(白レンズ)の可視光の平均透過率を測定した。

【0095】③干渉縞：干渉縞の発生の有無について、背景を黒くした状態で蛍光灯の光をレンズ表面で反射させ、光の干渉による虹模様の発生を肉視で観察した。判定は次のようにして行った。

○：虹模様が認められない。

【0096】△：かすかに虹模様が認められる。

×：はっきりと虹模様が認められる。

④耐擦傷性：10000スチールワールにより荷重1kg/cm²で10往復させた後の被膜の状態をみた。

【0097】A：ほとんど傷がつかない。

B：少し傷がつく。

C：多く傷がつく。

【0098】⑤密着性：70℃の温水中に2時間浸漬した後、レンズ表面にナイフで縦横にそれぞれ1mm間隔で11本の平行線状の傷を付け100個のマス目を作りセロファンテープを接着・剥離後に被膜が剥がれずに残ったマス目の数をみた。

【0099】⑥耐候性：キセノンロングライフフェードメーター(スガ試験機(株)製)を用い、150時間暴露した後、以下の評価を行った。

1) 外観：染色を施さないレンズ(白レンズ)の着色の有無を肉眼で評価した。

【0100】ii) 透過率：試験後、分光光度計で染色を施さないレンズ(白レンズ)の可視光の平均透過率を測定した。

iii) 密着性：試験後のレンズについて、前記⑤と同様のクロスカット・テープ試験を暴露面について行った。

【0101】

【実施例2】前記実施例1のコーティング組成物の調製において、メチルセロソルブ分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル(TiO₂/ZrO₂/SiO₂=68/17/15(重量比)、固形分濃度20.5重量%、TiO₂とZrO₂の固溶体を核としてSiO₂で被覆された微粒子構造をもつ複合微粒子)103.39gをメチルセロソルブ分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル(TiO₂/ZrO₂/SiO₂=68/17/15(重量比)、固形分濃度20.5重量%、TiO₂の核をZrO₂で被覆しさらにSiO₂で被覆した3層構造の微粒子構造をもつ複合微粒子)103.39gに変える以外は実施例1と同様にコーティング組成物の調製を行

った。

【0102】このコーティング組成物を用い実施例1で重合したと同じ含硫ウレタン系樹脂レンズ基材に実施例1と同様の塗布・硬化で硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は、2.3μmであった。さらにこの被膜上に実施例1と同様の反射防止膜を施した。

【0103】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0104】

【実施例3】前記実施例1のコーティング組成物の調製において、メチルセロソルブ分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル(TiO₂/ZrO₂/SiO₂=68/17/15(重量比)、固形分濃度20.5重量%、TiO₂とZrO₂の固溶体を核としてSiO₂で被覆された微粒子構造をもつ複合微粒子)103.39gをメチルセロソルブ分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル(TiO₂/ZrO₂/SiO₂=68/17/15(重量比)、固形分濃度20.5重量%、TiO₂の核をZrO₂で被覆しさらにSiO₂で被覆した三重構造の微粒子構造をもつ複合微粒子で表面がメチルトリメトキシシランで処理されている)103.39gに変える以外は実施例1と同様にコーティング組成物の調製を行った。

【0105】このコーティング組成物を用い実施例1で重合したと同じ含硫ウレタン系樹脂レンズ基材に実施例1と同様の塗布・硬化で硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は、2.2μmであった。さらにこの被膜上に実施例1と同様の反射防止膜を施した。

【0106】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。尚、実施例1及び2で調製したコーティング組成物は室温で2週間放置した際に若干粒子の沈殿が見られたが本実施例3のコーティング組成物は同様の放置条件下で粒子の沈殿が見られなかった。

【0107】

【実施例4】

(1) コーティング組成物の調製

攪拌装置を備えたフラスコ中に、エチルセロソルブ37.87g、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン34.01g、テトラエトキシシラン21.90gを攪拌しつつ順に加え、その後、0.05規定塩酸水21.79gを加え30分間攪拌した。続いて、前記実施例1で用いたと同じシリコン系界面活性剤0.04g及びメチルセロソルブ分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル(TiO₂/ZrO₂/SiO₂=68/16/16(重量比)、固形分濃度20.5重量%、TiO₂の核をZrO₂で被覆しさらにSiO₂で被覆された3層構造の微粒子構造をもつ複合

微粒子で表面がメトキシトリメチルシランで処理されている) 84.44gを添加し充分攪拌した後、0℃で24時間放置し熟成を行いコーティング組成物を得た。

(2) プラスチックレンズ基材の作製

ペンタエリスリトール テトラ(3-メルカプトプロピオネート) 130g、*m*-キシリレンジイソシアネート100g、ジブチルスズジクロライド0.018g、内部離型剤0.18g、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール0.115gを混合し、充分に攪拌した後、5mmHgの真空下で60分脱気を行

った。その後、ガラス型とガasketよりなるモールド型中に注入し実施例1と同様の昇温パターンにより重合を行い、冷却後ガラス型とガasketを除去し、含硫ウレタン系樹脂レンズを得た。

【0108】得られたレンズは屈折率1.59、アッペ数36であった。

(3) 硬化被膜の形成

上記方法で作製した含硫ウレタン系樹脂レンズを5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に5分間浸漬し、洗浄・乾燥した後、(1)で調製したコーティング液を用い、実施例1と同様の塗布・硬化法により硬化被膜を設けた。得られた被膜の膜厚は2.5μmであった。

【0109】尚、実施例1と同様の生地染色を行ったものについて被膜を設ける前後の色差を求めたところΔE_aは0.4であり見た目でも大きな色調変化は感じられなかった。

(4) 反射防止膜の形成

上記の方法で、形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と同様の方法で反射防止膜を設けた。

【0110】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0111】

【実施例5】

(1) コーティング組成物の調製

攪拌装置を備えたフラスコ中に、メチルセロソルブ68.18g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.12g、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン27.58g、テトラメトキシシラン16.91gを攪拌しつつ順に加え、その後、0.05規定塩酸水18.02gを加え30分間攪拌した。続いてメタノール分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル(TiO₂/ZrO₂/SiO₂=64/16/20(重量比)、固形分濃度30重量%、TiO₂とZrO₂の固溶体を核としてSiO₂で被覆された微粒子構造をもつ複合微粒子で表面がジメトキシフェニルシランで処理されている)50.05g及びグリセリンジグリシジルエーテル(長瀬産業(株)製、商品名“デナコールEX-313”)5.67g、シリコン系界面活性剤(日本ユニカー(株)製、商品名

“L-7001”)0.04g、硬化触媒として過塩素酸マグネシウム0.4713gをこの順で添加・溶解させた後、0℃で24時間放置し、熟成を行い、コーティング組成物を得た。

(2) プラスチックレンズ基材の作製

スチレン50g、2,2-ビス(3,5-ジブロム-4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン48.5g、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート2.8g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート1.5g、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.2gを混合し、充分に攪拌した後、ガラス型とガasketよりなるモールド型中に注入した。その後、30℃で4時間、30℃から50℃まで10時間、50℃から70℃まで2時間、70℃で1時間、80℃で2時間加熱を行った後、冷却し、ガラス型とガasketを除去し、メタクリル系樹脂レンズを得た。

【0112】得られたレンズは屈折率1.59、アッペ数32であった。

(3) 硬化被膜の形成

上記方法で作製したメタクリル系樹脂レンズを表面処理用プラズマ装置(真空器械工業(株)製)を用い、エアー流量100ml/分、出力50W、真空度0.2Torrで30秒間処理を行った。その後(1)で調整したコーティング液を用い引き上げ速度15cm/sの条件でデッピング法により塗布を行った。塗布後、120℃で3時間硬化し硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は2.2μmであった。

【0113】尚、このレンズを実施例1と同様の染色剤を用いて染色を行ったところ全光線透過率が53%であり、良好な染色性を示した。

(4) 反射防止膜の形成

上記の方法で、形成した硬化膜を有する染色レンズに実施例1と同様の方法で反射防止膜を設けた。

【0114】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0115】

【実施例6】前記実施例5と同様にして調製したコーティング組成物にヒンダードアミン系化合物としてビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(商品名:サノールLS-770、三共(株)製)0.1gを添加し、同様の方法で熟成を行った。

【0116】このコーティング組成物を用い実施例5で重合したと同じメタクリル系樹脂系樹脂レンズ基材に実施例5と同様の前処理と塗布・硬化を行い硬化被膜を設けた。得られた被膜の膜厚は、2.3μmであった。

【0117】尚、このレンズを実施例1と同様の染色剤を用いて染色を行ったところ全光線透過率が35%であり、実施例5より良好な染色性を示した。さらにこの被膜上に実施例1と同様の反射防止膜を施した。

【0118】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0119】

【実施例7】

(1) コーティング組成物の調製

攪拌装置を備えたフラスコ中に、メチルセロソルブ37.87g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン34.01gを攪拌しつつ順に加え、その後、0.05規定塩酸水9.34gを加え30分間攪拌した。続いて、前記実施例1で用いたと同じシリコン系界面活性剤0.04g及びメタノール分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル ($\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2=68/16/16$ (重量比)、固*

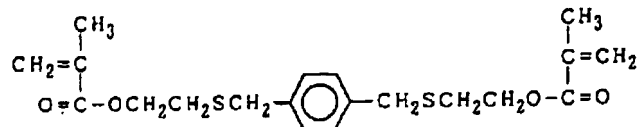
* 形分濃度20.5重量%、 TiO_2 の核を SiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 でこの順に被覆した4層構造の微粒子構造をもつ複合微粒子で表面がメトキシトリメチルシランで処理されている) 84.44g、メタノール分散コロイダルシリカ (固形分濃度30重量%、商品名: オスカル1132、触媒化成工業(株)製) 21.17gをこの順で添加し充分攪拌した後、0℃で24時間放置し熟成を行いコーティング組成物を得た。

(2) プラスチックレンズ基材の作製

スチレン40gと下記式で表されるp-ビス (2-メタクリロイルオキシエチルチオ) キシリレン60g

【0120】

【化7】



【0121】 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.7g、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.2gを混合し、充分に攪拌した後、ガラス型とガスケットよりなるモールド型中に注入した。その後、50℃で8時間、50℃から80℃まで5時間、80℃から120℃まで4時間、120℃で2時間加熱を行った後、冷却し、ガラス型とガスケットを除去し、メタクリル系樹脂レンズを得た。

【0122】得られたレンズは、屈折率が1.59、アッペ数が35であった。

(3) 硬化被膜の形成

上記方法で作製したメタクリル系樹脂レンズを5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に5分間浸漬し、洗浄・乾燥した後、(1)で調整したコーティング液を用い引き上げ速度12cm/sの条件でデッピング法により塗布を行った。塗布後、120℃で3時間加熱硬化し硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は2.0 μm であった。

(4) 反射防止膜の形成

上記の方法で、形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と同様の方法で反射防止膜を設けた。

【0123】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0124】

【実施例8】

(1) コーティング組成物の調製

攪拌装置を備えたフラスコ中に、メチルセロソルブ68.18g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.12g、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン27.58gを攪拌しつつ順に加え、そ

の後、0.05規定塩酸水8.41gを加え30分間攪拌した。続いて実施例7で用いたと同じメタノール分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル50.05g、実施例7で用いたと同じメタノール分散コロイダルシリカ21.98g及びグリセリンジグリシジルエーテル (長瀬産業(株)製、商品名“デナコールEX-313”) 5.67g、シリコン系界面活性剤 (日本ユニカー(株)製、商品名“L-7001”) 0.04g、硬化触媒として過塩素酸マグネシウム0.4713g、ヒンダードアミン系化合物としてビス (1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート (商品名: サノールLS-765、三共(株)製) 0.05gをこの順で添加・溶解させた後、0℃で24時間放置し、熟成を行い、コーティング組成物を得た。

(2) プラスチックレンズ基材の作製

4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタンジチオール40g、水添ジフェニルメタンジイソシアネート60g、ジブチルスズジラウレート0.1g、内部離型剤0.1g、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール0.09gを混合し、充分に攪拌した後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。その後、ガラス型とガスケットよりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後、ガラス型とガスケットを除去し、含硫ウレタン系樹脂レンズを得た。

【0125】得られたレンズは屈折率1.60、アッペ数が42であった。

(3) 硬化被膜の形成

上記方法で作製した含硫ウレタン系樹脂レンズを5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に5分間浸漬し、洗浄

・乾燥した後、(1)で調整したコーティング液を用い引き上げ速度12cm/sの条件でデッピング法により塗布を行った。塗布後、120℃で3時間加熱硬化し硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は2.5μmであった。

【0126】尚、このレンズを実施例1と同様の染色剤を用いて染色を行ったところ全光線透過率が40%であり、良好な染色性を示した。

(4) 反射防止膜の形成

上記の方法で、形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と同様の方法で反射防止膜を設けた。

【0127】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0128】

【実施例9】

(1) コーティング組成物の調製

攪拌装置を備えたフラスコ中に、メチルセロソルブ68.18g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン13.12g、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン27.58gを攪拌しつつ順に加え、その後、0.05規定塩酸水8.41gを加え30分間攪拌した。続いて実施例7で用いたと同じメタノール分散二酸化チタン-二酸化ジルコニウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル50.05g、メタノール分散酸化錫-酸化タングステン複合微粒子ゾル(固形分濃度30重量%、トリエチルアミン処理品)22.38g及びグリセリンジグリシジルエーテル(長瀬産業(株)製、商品名“デナコールEX-313”)5.67g、シリコン系界面活性剤(日本ユニカー(株)製、商品名“L-7001”)0.04g、硬化触媒として過塩素酸マグネシウム0.4713g、ヒンダードアミン系化合物としてビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート(商品名:サノールLS-765、三共(株)製)0.05gをこの順で添加・溶解させた後、0℃で24時間放置し、熟成を行い、コーティング組成物を得た。

(2) 硬化被膜の形成

前記実施例1で作製したと同じ含硫ウレタン系樹脂レンズ基材を5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に5分間浸漬し、洗浄・乾燥した後、(1)で調整したコーティング液を用い引き上げ速度15cm/sの条件でデッピング法により塗布を行った。塗布後、120℃で3時間加熱硬化し硬化被膜を設けた。尚、得られた被膜の膜厚は2.6μmであった。

【0129】尚、このレンズを実施例1と同様の染色剤を用いて染色を行ったところ全光線透過率が38%であり、良好な染色性を示した。

(3) 反射防止膜の形成

上記の方法で形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と同様の方法で反射防止膜を設けた。

【0130】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0131】

【比較例1】

(1) コーティング組成物の調製

攪拌装置を備えたフラスコ中に、エチルセロソルブ41.15g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン38.44g、テトラメトキシシラン4.13gを攪拌しつつ順に加え、その後、0.05規定塩酸水12.90gを加え30分間攪拌した。続いて前記実施例1で用いたと同じシリコン系界面活性剤を0.04gさらにメチルセロソルブ分散二酸化チタン-二酸化セリウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル(TiO₂/CeO₂/SiO₂=68/17/15(重量比)、固形分濃度20.5重量%、テトラメトキシシラン処理品)103.39g添加し充分攪拌した後、0℃で24時間放置し熟成を行いコーティング組成物を得た。

(2) 硬化被膜の形成

前記実施例1で作製したと同じ含硫ウレタン系樹脂レンズを5重量%濃度の水酸化ナトリウム水溶液に5分間浸漬し、洗浄・乾燥した後、(1)で調整したコーティング液を用い、スピンコート法による塗布を行った。尚スピンコート時の塗布条件及び硬化条件は実施例1と同様にして行った。得られた被膜の膜厚は2.2μmであった。

【0132】尚、市販のプラスチックレンズ用染色剤(セイコーブラックス用アンバーD)を用いて90℃の染色浴で3分間生地染色を行った物について同様の被膜を設けた。被膜形成前後の透過率を分光光度計(大塚電子(株)製、MCPD-1000)を用いて測定し色差を求めたところΔE_{ab}は0.6であり見た目でも大きな色調変化は感じられなかった。

(3) 反射防止膜の形成

上記の方法で形成した硬化膜を有するレンズに実施例1と同様の方法で反射防止膜を設けた。

【0133】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。

【0134】

【比較例2】攪拌装置を備えたフラスコ中に、エチルセロソルブ54.63g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン38.09gを攪拌しつつ順に加え、その後0.05規定塩酸水10.46gを加え30分間攪拌した。続いて実施例1で用いたと同じシリコン系界面活性剤を0.04gさらに五酸化アンチモンのメタノールゾル(日産化学工業(株)製、固形分濃度30重量%)96.83gを添加し充分攪拌した後、0℃で24時間放置し熟成を行いコーティング組成物を得た。

50 【0135】このコーティング組成物を実施例1で作製

した屈折率が1.66の含硫ウレタン系樹脂レンズに実施例1と同様の塗布・硬化法で硬化被膜を設けた。得られた被膜の膜厚は、2.2 μ mであった。さらに前記実施例と同様の方法で反射防止膜を設けた。

【0136】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を第1表に示した。尚、実施例1と同様の生地染色を行ったものについて被膜を設ける前後の色差を求めたところ ΔE_{ab} は2.0であり見た目でも色調変化が感じられた。

【0137】

【比較例3】攪拌装置を備えたフラスコ中に、エチルセロソルブ69.21g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン51.98gを攪拌しつつ順に加え、その後、0.05規定塩酸水14.27gを加え30分間攪拌した。続いて、前記実施例1で用いたと同じシリコン系界面活性剤0.04g及びメチルセロソルブ分散二酸化チタン-二酸化セリウム-二酸化ケイ素複合微粒子ゾル64.54gを添加し充分攪拌した後、0℃で24*

表 1

	①外 観	②透過率 (%)	③干渉縞	④損傷性	⑤密着性	⑥耐候性		
						外 観	透過率	密着性
実施例1	無色透明	98.5	○	A	100	無色透明	97.0	100
実施例2	無色透明	98.5	○	A	100	無色透明	98.0	100
実施例3	無色透明	98.5	○	A	100	無色透明	98.0	100
実施例4	無色透明	98.5	○	A	100	無色透明	98.1	100
実施例5	無色透明	98.5	○	A	100	無色透明	97.2	100
実施例6	無色透明	98.5	○	A	100	無色透明	97.4	100
実施例7	無色透明	98.5	○	A	100	無色透明	98.1	100
実施例8	無色透明	98.5	○	A	100	無色透明	98.1	100
実施例9	無色透明	98.5	○	A	100	無色透明	98.0	100
比較例1	若干黄変	98.5	○	A	100	少し黄変	95.2	100
比較例2	若干黄変	98.5	×	A	100	黄変	93.1	100
比較例3	若干黄変	98.5	○	A	100	少し黄変	94.5	50

【0142】

【実施例10】

(1) チタン・ケイ素複合酸化物核微粒子分散ゾルの調製

TiO₂として、0.4重量%の硫酸チタン水溶液を攪拌しながら、15%アンモニア水を徐々に添加し、pH8.5の白色スラリー液を得た。このスラリーを濾過した後洗浄し、固形分濃度が9重量%である含水チタン酸ゲルのケーキを得た。

【0143】このケーキ5.55kgに、33%過酸化水素水6.06kgと純水13.4kgとを加えた後、80℃で5時間加熱し、TiO₂として2.0重量%の溶液25kgを得た。このチタン酸水溶液は、黄褐色透明で、pHは8.1であった。

*時間放置し熟成を行いコーティング組成物を得た。

【0138】このコーティング組成物を実施例4で作製した屈折率が1.59の含硫ウレタン系樹脂レンズに実施例1と同様の塗布・硬化法で硬化被膜を設けた。得られた被膜の膜厚は2.3 μ mであった。さらに前記実施例1と同様の方法で反射防止膜を設けた。

【0139】以上により得られた合成樹脂製レンズについて、実施例1と同様の性能評価試験を行い、結果を表1に示した。尚、実施例1と同様の生地染色を行ったものについて被膜を設ける前後の色差を求めたところ ΔE_{ab} は2.1であり見た目でも色調変化が感じられた。

【0140】

【比較例4】前記実施例1の含硫ウレタン系樹脂レンズに反射防止膜を設けないものは、可視光の透過率が88%であった。

【0141】

【表1】

【0144】次に、平均粒子径が7nmでありSiO₂濃度が15重量%のシリカゾル187.3gと、上記のチタン酸水溶液9kgと、純水10.8kgとを混合し、オートクレーブ中で200℃、96時間加熱した。加熱後得られたコロイド溶液を濃縮し、固形分濃度10重量%のチタン・ケイ素複合酸化物核微粒子が分散したゾル（調製液A）を得た。

(2) ジルコニウム化合物溶解液の調製

オキシ塩化ジルコニウム263.2gを純水4736.8gに加えたZrO₂濃度2重量%の水溶液に15%のアンモニア水を添加しpH8.5のスラリーを得た。このスラリーを濾過して洗浄し、ZrO₂として10重量%のケーキを得た。このケーキ61gに純水154gを加え、さらにKOH水溶液を加えてアルカリ性にしたの

ち、これに過酸化水素 90 g を加えて加熱し、 ZrO_2 として 2 重量% のジルコニウムの過酸化水素溶解液 (調製液 B) 305 g を調製した。

(3) ケイ酸液の調製

市販の水ガラスを純水で希釈したのち、陽イオン交換樹脂で脱アルカリし、 SiO_2 濃度 2 重量% のケイ酸液 945 g を調製した。

(4) 複合酸化物ゾルの調製

調製液 A 1 kg に純水 4 kg を加えて固形分濃度 2 重量% にしたのち 90℃ に加熱し、調製液 B 305 g とケイ酸液 945 g を添加した。その後この混合液をオートクレーブ中で 200℃ で 18 Hrs 加熱処理を行った後、通常の方法にて濃縮し、固形分濃度 20 重量% の淡乳白色をした透明な酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウムからなる複合酸化物微粒子の水分散ゾルを得た。

【0145】次いでこの分散媒の水をメタノールで置換し、固形分濃度が 20 重量% になるまで濃縮した結果平均粒径 10 nm、 ZrO_2/TiO_2 (重量比) が 0.0705、 SiO_2/TiO_2 (重量比) が 0.3746 である酸化チタン、酸化ケイ素及び酸化ジルコニウムの複合酸化物のオルガノゾル (ゾル A₁) を得た。

【0146】ハードコート膜形成用塗布液の調製

γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 276.1 重量部を入れた反応容器の温度を 10℃ に保持し、攪拌しながら 0.01 N の HCl 水溶液 64.2 重量部を徐々に添加して γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを加水分解した。この溶液にエタノール 100.2 重量部およびイソプロパノール 215 重量部を加えてマトリックスを形成した。

【0147】このマトリックスを含む液に上記ゾル A₁ を 1173.4 重量部加え、さらにアルミニウムアセチルアセトナート 10.03 重量部を添加して液を十分に混合し、ハードコート膜形成用塗布液 (A₁) を得た。

【0148】

【実施例 11】 ZrO_2/TiO_2 (重量比) が 0.200 となるよう調整液 B の混合量を 865 g とした以外は実施例 10 と同様の方法で平均粒径 11 nm の酸化チタン、酸化ケイ素及び酸化ジルコニウムからなる複合酸化物オルガノゾル (ゾル A₂) を得た。

【0149】このゾル A₂ を用いて、実施例 10 と同様にハードコート膜形成用塗布液 (A₂) を得た。

【0150】

【実施例 12】実施例 10 の SiO_2/TiO_2 (重量比) が 0.734 となるよう実施例 10 のケイ酸液の混合量を 3175 g とした以外は、実施例 10 と同様の方法で平均粒径 11 nm の酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム複合酸化物オルガノゾル (ゾル A₃) を得た。

【0151】このゾル A₃ を用いて、実施例 10 と同様にハードコート膜形成用塗布液 (A₃) を得た。

【0152】

【実施例 13】実施例 10 の調製液 A において、 $SiO_2/(TiO_2 + SiO_2)$ が 8/100 (重量比) となるようにシリカゾルの混合量を変えた以外は、実施例 10 と同様にチタン・ケイ素複合酸化物核微粒子分散ゾルを調製した。次いで、この調製液と実施例 10 の調製液 B およびケイ酸液を混合して実施例 10 と同様の方法で $ZrO_2/TiO_2 = 0.066$ (重量比)、 $SiO_2/TiO_2 = 0.292$ (重量比)、平均粒径 15 nm の酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウムの複合酸化物ゾル (ゾル A₄) を得た。

【0153】このゾル A₄ を用いて、実施例 10 と同様にハードコート膜形成用塗布液 (A₄) を得た。

【0154】

【実施例 14】実施例 10 の調製液 A において、チタン酸水溶液にシリカゾルを混合すると同時に、ジルコニウム化合物として、調製液 B を 130 g 加えた以外は、実施例 10 と同様にチタン・ケイ素・ジルコニウム複合酸化物核微粒子分散ゾルを調製した。次いで、この調製液と調製液 B およびケイ酸液を混合して実施例 10 と同様の方法で、 ZrO_2/TiO_2 が 0.086 (重量比)、 SiO_2/TiO_2 が 0.377 (重量比)、平均粒径 10 nm の酸化チタン、酸化ケイ素および酸化ジルコニウムの複合酸化物ゾル (ゾル A₁') を得た。

【0155】このゾル A₁' を用いて、実施例 10 と同様にハードコート膜形成用塗布液 (A₁') を得た。

【0156】

【実施例 15】実施例 10 の調製液 A に調製液 B およびケイ酸液と同時に Al_2O_3 換算で 0.3 重量% のアルミン酸ソーダ水溶液 20 g を混合した以外は、実施例 10 と同様に平均粒径 10 nm、 ZrO_2/TiO_2 (重量比) が 0.0705、 SiO_2/TiO_2 (重量比) が 0.3746、 Al_2O_3/TiO_2 (重量比) が 0.0007 である酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムからなる複合酸化物のメタノールゾル (ゾル B₁) を得た。

【0157】このゾル B₁ を用いて、実施例 10 と同様にハードコート膜形成用塗布液 (B₁) を得た。

【0158】

【実施例 16】 Al_2O_3/TiO_2 (重量比) が 0.010 となるようにアルミン酸ソーダ水溶液の添加量を変えた以外は実施例 15 と同様の方法で平均粒径 11 nm の酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムからなる複合酸化物ゾル (ゾル B₂) を得た。

【0159】このゾル B₂ を用いて、実施例 15 と同様にハードコート膜形成用塗布液 (B₂) を得た。

【0160】

【実施例 17】実施例 10 の調整液 B を用いなかった以外は、実施例 15 と同様に、 TiO_2 、 SiO_2 およ

37

び Al_2O_3 の重量比が $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 0.3746、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 0.0007である酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウムからなる平均粒径10nmの複合酸化物のメタノールゾル（ゾルC₁）を得た。

【0161】このゾルC₁を用いて、実施例10と同様にしてハードコート膜形成用塗布液（C₁）を得た。

【0162】

【実施例18】 TiO_2 、 SiO_2 および Al_2O_3 の重量比を $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 0.3746、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 0.0100とした以外は実施例17と同様にして平均粒径10nmの酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウムからなる複合酸化物のメタノールゾル（ゾルC₂）を得た。

【0163】このゾルC₂を用いて、実施例10と同様にしてハードコート膜形成用塗布液（C₂）を得た。

【0164】

【実施例19】ゾルA₁ 1000gを反応容器にとりメチルトリメトキシシラン56gと純水20gを加えた後、50℃に加温し、18時間維持した。その後未反応のメチルトリメトキシシランを取り除いた後、濃縮し、固形分濃度30.5重量%のメチルトリメトキシシランで表面処理された酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウムからなる複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルA₅）を得た。

【0165】このゾルを用いて、同様にしてハードコート膜形成用塗布液（A₅）を得た。

【0166】

【実施例20】メチルトリメトキシシランをビニルトリエトキシシランに代えた以外は実施例19と同様にしてビニルトリエトキシシランで表面処理された酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルA₆）を得た。

【0167】このゾルを用いて、同様にしてハードコート膜形成用塗布液（A₆）を得た。

【0168】

【実施例21】実施例19のゾルA₁に代えてゾルA₂を用い、メチルトリメトキシシランをテトラエトキシシランに代えて用いた以外は実施例19と同様にしてテトラエトキシシランで表面改質された酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルA₇）を得た。

【0169】このゾルを用いて、同様にしてハードコート膜形成用塗布液（A₇）を得た。

【0170】

【実施例22】テトラエトキシシランに代えてトリメチルクロロシランを用いた以外は、実施例21と同様にしてトリメチルクロロシランで表面改質された酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム複合酸化物のメタノール分散ゾル（ゾルA₈）を得た。

38

【0171】このゾルを用いて、同様にしてハードコート膜形成用塗布液（A₈）を得た。

【0172】

【実施例23】テトラエトキシシランに代えて、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランを用いた以外は、実施例21と同様にして、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランで表面改質された酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム複合酸化物のメタノールゾル（ゾルA₉）を得た。

【0173】このゾルを用いて、同様にしてハードコート膜形成用塗布液（A₉）を得た。

【0174】

【実施例24】ゾルB₁をゾルA₁の代わりに用いた以外は実施例19と同様にしてメチルトリメトキシシランで表面処理されたゾル（ゾルB₃）を得た。

【0175】このゾルを用いて同様にしてハードコート膜形成用塗布液（B₃）を得た。

【0176】

【実施例25】ハードコート膜形成用塗布液の調製過程でゾルB₁を2315重量部とした以外は実施例10と同様にしてハードコート膜形成用塗布液（B'₁）を調製した。

【0177】

【実施例26】ゾルA₁を攪拌機と冷却器付きセパラブルフラスコに2000g採取し、この中にテトラエトキシシラン89gと純水1800gを加え混合し、50℃にて1時間反応させた。次いで冷却後酸化物濃度で20重量%まで限外濾過にて濃縮し、水分0.3重量%のメタノール分散ゾルを得た。

【0178】このゾル100gに γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン3.6gを添加し、80℃で1時間反応させた後冷却した。次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート20gを添加し、40℃にて減圧蒸留して酸化物濃度46重量%の酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウムからなる複合酸化物ゾル（D）を得た。

【0179】このゾル58.3gをウレタン系紫外線硬化樹脂（大八化学製DH-700）20gと混合してハードコート用塗料（D）を得た。

【0180】

【実施例27】

ハードコート膜の形成

ポリカーボネート成形品（三菱ガス化学（株）社製のユーピロンU-4000）を、47℃で13%NaOH水溶液中に数分間浸漬した後で十分に水洗した。

【0181】次いでこのポリカーボネート成形品を、実施例10～24のハードコート膜形成用塗布液A₁～A₉、A'₁、B₁～B₃、C₁～C₂に浸漬した後引上げ速度80mm/分で引上げ、90℃で18分間乾燥し、104℃で90分間加熱硬化してハードコート膜を形成した。

【0182】ハードコート膜の特性

このようにして得られたハードコート膜につき、以下の特性を評価した。結果を表2に示す。

(a) 高屈折性能

ハードコート膜表面の反射干渉スペクトルの解析結果から得られた屈折率が、1.58以上である場合を○とした。

(b) 耐擦傷性

ハードコート膜を有する1cm×3cmの試験片の表面に#000のスチールウールを2kgの荷重をかけながら10回往復させてハードコート膜を前記スチールウールで摩擦し、傷ついた程度を目視で次の段階に分類して評価した。

【0183】A…殆ど傷がついていない

B…少し傷がついている

C…ひどく傷がついている

(c) 外観

ハードコート膜付基材の透明性が良く、着色が極めて少ないものを○とした。

(d) 染色性

赤、青および黄色の3種類の分散染料が溶解している92℃の熱水にハードコート膜付基材を5分間浸漬し、SMカラーコンピューター（スガ試験機（株）製）を用いて波長550nmにおける減光率を測定し、下記のように評価した。

【0184】○…減光率が30%以上

△…減光率が20%以上30%未満

×…減光率が20%未満

(e) 耐候性

ハードコート膜付基材をウェザーメーター（スガ試験機（株）製）を用いて、400時間の曝露加速試験を行った後に外観の変化を評価し、変化の程度を○、△、×の3段階で評価した。

【0185】さらに、上記曝露試験後の全光線透過率およびイエローインデックス(ΔY)を測定した。

(f) 曇化度

黒い背景と3波長型白昼蛍光灯の間にハードコート膜付基材を設置し、ハードコート膜付基材を透過して背景に映る光のパターンを目視で観察し、ハードコート膜による曇化度を○、△、×の3段階で評価した。

(g) 長期安定性

ハードコート膜形成用塗布液を10℃で25日および45日保存した後に上記のようにしてハードコート膜を形成して前記(a)～(d)および(f)を評価し、ハードコート膜形成用塗布液を調製した直後に形成したハードコート膜との差異を○、△、×の3段階で評価した。

(h) 密着性

ハードコート膜付基材を70℃の温水中に2時間浸したのち、表面にナイフで縦横それぞれ1mm間隔でキズをつけたマス目を作り、これにセロテープを接着した後これ

をはがしたときの膜の剥離の有無を評価した。

【0186】

【実施例28】実施例25で得られた塗布液(B₁)を用いて、プラスチックレンズ(屈折率1.67、三井東圧(株)製MR-7)の表面に、実施例27と同様の方法でハードコート膜を形成したのち、特性を評価した。結果を表2に示す。

【0187】さらに、このハードコート膜(膜厚2.4μm)の屈折率を被膜表面の反射干渉スペクトルを解析して求めた結果、1.68であった。

【0188】

【実施例29】実施例26で得られた塗布液(D)を用いて、実施例27のポリカーボネート成型品を同様に処理したのち、上記ハードコート塗料をスピナー法(2000rpm)で塗布した後、高圧水銀ランプの紫外線照射にて硬化させハードコート膜で形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。結果を表1に示す。

【0189】

【実施例30】実施例23のゾルA₁ 1000gにメチルセロソルブ800gを混合しこれをロータリエバポレーターにて減圧蒸留し、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウムからなる酸化物濃度30重量%の複合酸化物のメチルセロソルブ分散ゾル(ゾルA₁′)を調製した。

【0190】このゾルA₁′ 500gにウレタンエラストマーの(濃度30重量%)水分散体(第1工業製薬株式会社製:スーパーフレックス150)500g混合して、プライマー用高屈折塗布液を調製した。

【0191】次いでプラスチックレンズ(屈折率1.67、三井東圧(株)社製MR-7)を47℃の13%NaOH水溶液中に数分間浸漬した後充分に水洗した。次いでこのプラスチックレンズを前記プライマー用塗布液中に浸漬した後に引上げ速度95nm/分で引上げ、85℃で120分、104℃で60分間加熱硬化してレンズ表面にプライマー膜を形成した。

【0192】次いでこのレンズに実施例10のハードコート膜形成用塗布液(A₁)を用いて実施例27と同様にしてハードコート膜を形成した。次いでこの高屈折率プライマー膜及び高屈折率ハードコート膜つきプラスチックレンズに真空蒸着法によりマルチコート膜を形成し、実施例27と同様のハードコート膜の特性評価を行った。結果を表2に示す。

【0193】次いでこのプラスチックレンズを用いて耐衝撃性のテストを行った。耐衝撃性のテスト方法は、高さ126cmの所より、重さ16.2g、100g、200g、400gの4種類の鋼球をプラスチックレンズの上に垂直に落下させ、割れの有無で判定した。結果を表3に示す。

【0194】

【比較例5】ゾルA₁を酸化チタン、酸化鉄、酸化ケイ

素複合酸化物ゾル（触媒化成工業（株）社製、オプトレイク1130F）に代えた以外は、実施例10と同様にしてハードコート膜形成用塗布液（E₁）を調製した。この塗布液を用いて実施例27と同様にしてハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。結果を表2に示す。

【0195】

【比較例6】ゾルA₅を酸化チタン、酸化セリウム、酸化ケイ素複合酸化物ゾル（触媒化成工業（株）社製、オプトレイク1130A）に代えた以外は、実施例10と同様にしてハードコート膜形成用塗布液を調整し、これらの塗布液を用いて実施例27と同様にしてハードコート膜を形成し、得られたハードコート膜の特性評価を行った。結果を表2に示す。

【0196】

【比較例7】実施例10で調製したハードコート膜形成用塗布液（A₁）を用い、プラスチックレンズ（屈折率1.67、三井東圧（株）製、MR-7）を用いた以外は実施例27と同様にしてハードコート膜の形成を行った。

【0197】次いでこれらのレンズを用いて真空蒸着法にてマルチコート膜を形成し、実施例30と同様の耐衝撃性のテストを行った。結果を表3に示す。

【0198】

【表2】

表 2

塗 布 液	高 屈 折 性 能	耐 擦 傷 性	外 観 色 調	耐 候 性			曇 化 度	密 着 性	安定性		
				外 観 変 化 %	全 光 線 透 過 率 %	イ エ ロ ー イ ン デ ク ス ΔY			25 日 後	45 日 後	
A ₁	○	○	○	○	○	97.2	0.9	○	○	○	○
A ₂	○	○	○	○	○	97.6	0.4	○	○	○	○
A ₃	○	○	○	○	○	97.3	0.3	○	○	○	○
A ₄	○	○	○	○	○	97.0	1.1	○	○	○	○
A ₅	○	○	○	○	○	97.1	0.8	○	○	○	○
B ₁	○	○	○	○	○	97.9	0.3	○	○	○	○
B ₂	○	○	○	○	○	97.8	0.2	○	○	○	○
C ₁	○	○	○	○	○	96.5	1.7	○	○	○	○
C ₂	○	○	○	○	○	97.0	1.4	○	○	○	○
A ₆	○	○	○	○	○	97.5	0.5	○	○	○	○
A ₇	○	○	○	○	○	97.6	0.4	○	○	○	○
A ₈	○	○	○	○	○	98.0	0.3	○	○	○	○
A ₉	○	○	○	○	○	97.6	0.4	○	○	○	○
A ₁₀	○	○	○	○	○	97.6	0.4	○	○	○	○
B ₃	○	○	○	○	○	97.9	0.3	○	○	○	○
B ₄	○	○	○	○	○	97.5	0.5	○	○	○	○
D	○	○	○	○	○	97.3	0.4	○	○	○	○
実施例30	○	○	○	○	○	97.1	0.7	○	○	○	○

【0199】

【表3】

表 2（続 ぎ）

比 較 例	高 屈 折 性 能	耐 擦 傷 性	外 観 色 調	耐 候 性			曇 化 度	密 着 性	安 定 性		
				外 観 変 化	全 光 線 透 過 率 %	イ エ ロ ー イ ン デ ク ス ΔY			25 日 後	45 日 後	
5	○	○	△	○	×	94.7	3.2	○	○	○	○
6	○	○	△	○	×	94.4	3.5	○	○	○	△

【0200】

【表4】

表 3

	16.2 g	100 g	200 g	400 g
実施例 29	○	○	○	○
比較例 7	×	×	×	×

× : 割れる
○ : 割れない

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 G 0 2 B 1/10
 1/11
 3/00 Z

(72) 発明者 宮 下 和 典
 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ
 ーエプソン株式会社内
 (72) 発明者 竹 下 克 義
 長野県諏訪市大和 3 丁目 3 番 5 号 セイコ
 ーエプソン株式会社内
 (72) 発明者 田 中 博 和
 福岡県北九州市若松区北湊町 13 番 2 号 触
 媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 平 岡 秀 逸
 福岡県北九州市若松区北湊町 13 番 2 号 触
 媒化成工業株式会社若松工場内
 (72) 発明者 平 井 正 文
 福岡県北九州市若松区北湊町 13 番 2 号 触
 媒化成工業株式会社若松工場内
 (72) 発明者 内 野 龍 久
 福岡県北九州市若松区北湊町 13 番 2 号 触
 媒化成工業株式会社若松工場内